

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-331753

(43)Date of publication of application : 19.11.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 2001-139597

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 10.05.2001

(72)Inventor : HOSOI NORIYUKI

(54) HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-sensitive recording material which can be observed by high quality of image on an X-ray film viewer.

SOLUTION: In the heat-sensitive recording material with a heat-sensitive recording layer on a transparent substrate, the heat-sensitive material is characterized by chromaticity coordinates by JIS Z 8729 when energy is loaded just before color development is started being in a range of L: 73-85, a*: -4.0-0 and b*: 8-16 and the chromaticity coordinates at a transmission density of 3.0 measured by means of a Macbeth transmission density meter TD904 (a visual filter) being in a range of L: 0.5-1.0, a*: 0-2.0 and b*: -1.0-+1.0.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-331753

(P 2 0 0 2 - 3 3 1 7 5 3 A)

(43) 公開日 平成14年11月19日 (2002.11.19)

(51) Int. Cl. ⁷

B41M 5/26

識別記号

F I

B41M 5/18

101

C 2H026

L

B

Z

テームコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全18頁)

(21) 出願番号 特願2001-139597 (P 2001-139597)

(22) 出願日 平成13年5月10日 (2001.5.10)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 細井 憲行

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム(参考) 2H026 AA07 AA28 BB00 CC05 DD04
DD42 DD58 EE05 FF01 FF17

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 シャーカステン上において高画質で観察することができる感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 透明支持体上に、感熱記録層を有する感熱記録材料において、発色を開始する直前のエネルギーを印加したときの J I S Z 8 7 2 9 による色度座標が、 $L: 73 \sim 85$ 、 $a': -4.0 \sim 0$ 、 $b': 8 \sim 16$ の範囲にあり、かつマクベス透過濃度計 T D 9 0 4 (ヴィジュアルフィルター) で測定した透過濃度 3.0 における前記色度座標が、 $L: 0.5 \sim 1.0$ 、 $a': 0 \sim 2.0$ 、 $b': -1.0 \sim +1.0$ の範囲にあることを特徴とする感熱記録材料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体上に、感熱記録層を有する感熱記録材料において、

発色を開始する直前のエネルギーを印加したときのJIS Z 8729による色度座標が、 $L: 73 \sim 85$ 、 $a': -4.0 \sim 0$ 、 $b': 8 \sim 16$ の範囲にあり、かつマクベス透過濃度計TD904（ヴィジュアルフィルター）で測定した透過濃度3.0における前記色度座標が、 $L: 0.5 \sim 1.0$ 、 $a': 0 \sim 2.0$ 、 $b': -1.0 \sim +1.0$ の範囲にあることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項2】 さらに、前記透明支持体の感熱記録層を有しない側にバック層及びバック保護層を有し、該バック層及び／又はバック保護層中に吸収極大波長が550～680nmである色素を含有することを特徴とする請求項1に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感熱記録材料に関し、詳しくは、シャーカステン上で観察した際に高画質が得られる感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】感熱記録方法は、（1）現像が不要である、（2）支持体が紙の場合は紙質が一般紙に近い、（3））取扱いが容易である、（4）発色濃度が高い、（5）記録装置が簡単で安価である、（6）記録時の騒音が無い等の利点があるためファクシミリやプリンターの分野、POS等のラベル分野等に用途が拡大している。このため感熱記録材料に対する要求も多様化し、多色記録できるものやオーバーヘッドプロジェクター用の透明な感熱記録材料も開発されてきている（例えば特開昭63-46084号）。

【0003】また近年における超音波スキャナー、CTスキャナー、レントゲン等の医療用機器の電子化に伴い、これらのデジタル画像を直接記録できる透明な感熱記録材料も開発されている。この場合、一般に医師等の診断においては、感熱記録材料に記録された画像に背後から蛍光灯などの光を当て（このような光を当てる装置をシャーカステンという）、画像を傷付けないように支持体側から観察する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、透明な支持体に感熱記録層を設けた従来の感熱記録材料に記録した画像をシャーカステン上で支持体側から観察した場合、レントゲンなど医療用とにおいて、低濃度部における画像診断能が悪く観察しづらいという問題点がある。

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、シャーカステン上において高画質で観察することができる感熱記録材料を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する手段は以下の通りである。

<1> 透明支持体上に、感熱記録層を有する感熱記録材料において、発色を開始する直前のエネルギーを印加したときのJIS Z 8729による色度座標が、 $L: 73 \sim 85$ 、 $a': -4.0 \sim 0$ 、 $b': 8 \sim 16$ の範囲にあり、かつマクベス透過濃度計TD904（ヴィジュアルフィルター）で測定した透過濃度3.0における前記色度座標が、 $L: 0.5 \sim 1.0$ 、 $a': 0 \sim 2.0$ 、 $b': -1.0 \sim 1.0$ の範囲にあることを特徴とする感熱記録材料である。

<2> さらに、前記透明支持体の感熱記録層を有しない側にバック層及びバック保護層を有し、該バック層及び／又はバック保護層中に吸収極大波長が550～680nmである色素を含有することを特徴とする前記<1>に記載の感熱記録材料である。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感熱記録材料について詳細に説明する。本発明の感熱記録材料は、支持体上に、透明支持体上に感熱記録層を有し、更に必要に応じて、その他の層を有してなる。そして、発色を開始する直前のエネルギーを印加したときのJIS Z 8729による色度座標が、 $L: 73 \sim 85$ 、 $a': -4.0 \sim 0$ 、 $b': 8 \sim 16$ の範囲であり、かつマクベス透過濃度計TD904（ヴィジュアルフィルター）で測定した透過濃度3.0における前記色度座標が、 $L: 0.5 \sim 1.0$ 、 $a': 0 \sim 2.0$ 、 $b': -1.0 \sim 1.0$ の範囲である。その結果、例えばレントゲンなど医療用途において、低濃度部における画像診断能が向上する。

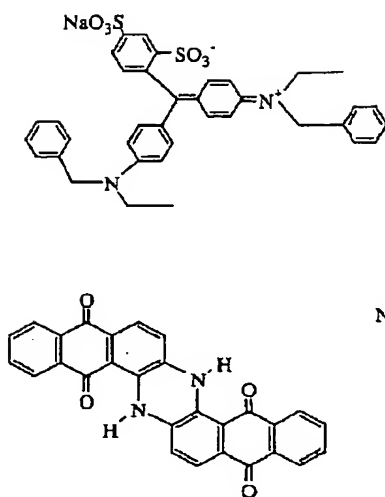
【0007】また、前記JIS Z 8729による色度座標は、 $L: 75 \sim 83$ 、 $a': -3.0 \sim 0$ 、 $b': 8 \sim 12$ の範囲にあることがより好ましい。

【0008】以上の色度座標の範囲は、いずれかの層に色素を含有させることによってなされ、該色素の吸収極大波長が550～680nmであることが好ましい。より具体的には、各層のいずれかに該色素を添加量を適宜調整して含有させることにより、前記色度座標の範囲とすることができる。このような色素としては、例えば、以下に示すものが挙げられる。

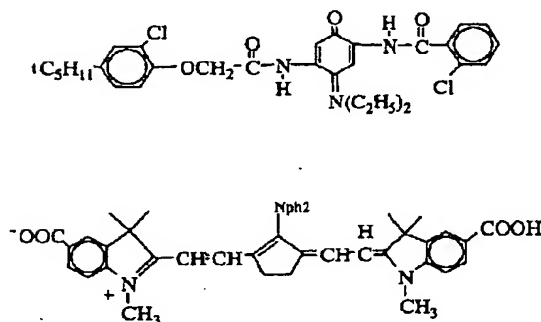
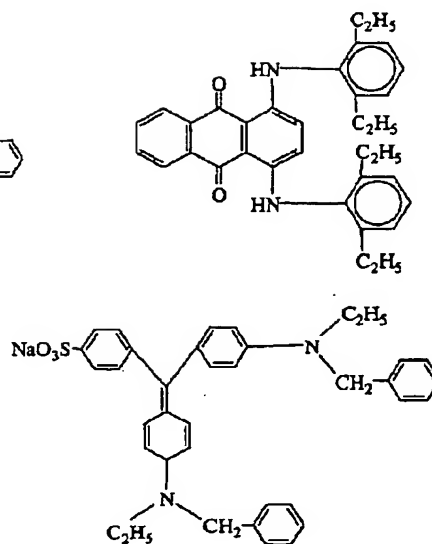
【0009】

【化1】

3



4



【0010】以上の色素は、感熱記録材料のいずれの層に含有させてもよいが、透明支持体の感熱記録層を有しない側の面のバック層に含有させることが好ましい。

【0011】以下、本発明の感熱記録材料の各層について詳述する。

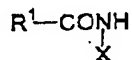
【0012】〔保護層〕保護層は、前記感熱記録層上に、又は、前記その他の層として中間層を前記感熱記録層上に設ける場合には、前記中間層上に形成される。前記保護層は、保護層用塗布液を塗布してなり、該保護層

用塗布液は、ヘッドツッチング性を向上させるために、少なくとも分子内に—CONH—構造を有する脂肪族化合物誘導体（以下、アミド化合物と称することがある）を有することが好ましい。さらに、その他の成分を含有させることができる。

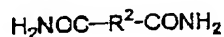
【0013】（アミド化合物）アミド化合物は、例えば、下記の構造式（1）～（3）で表される。

【0014】

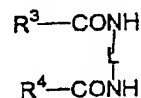
【化2】



構造式（1）



構造式（2）



構造式（3）

【0015】構造式（1）、（2）及び（3）中、XはH、又はCH₂OHを表し、R¹、R²、R³、R⁴は炭素数8～24の飽和又は不飽和のアルキル基で分岐してもよく、ヒドロキシ化してもよい。R³とR⁴は同一でも異なってもよい。Lは下記の構造式（4）で表される。

【0016】

【化3】



構造式（4）

【0017】構造式（4）中、n+m=0～8である。これらのうち、特に構造式（1）、構造式（3）で表される化合物が好ましく、R¹、R²とR³は炭素数が12

～20の飽和又は不飽和のアルキル基が好ましい。アル

キル基は、分岐してもよく、構造中にヒドロキシ基を有していてもよい。 $n+m$ は、 $h=0$ の場合、 $0\sim4$ 、特に2が好ましく、 $h=1$ の場合、 $0\sim2$ が好ましい。

【0018】アミド化合物は、固体の場合、1) ポリビニルアルコール等の水溶性高分子や各種界面活性剤等の分散剤の共存下、ホモジナイザー、ディゾルバー、サンドミル等の既知の分散機で水分酸物の形で用いられるか、2) 溶剤に溶かした後、水溶性高分子や各種界面活性剤等の分散剤の共存下、ホモジナイザー、ディゾルバー、コロイドミル等の既知の乳化装置で乳化物の形で用いられる。アミド化合物が、液体の場合、上記のような乳化物の形で用いられる分散物、乳化物の好ましい平均粒子径は $0.1\sim5.0\mu\text{m}$ で、 $0.1\sim2\mu\text{m}$ が更に好ましい。ここでいう平均粒子径は、ホリバ製作所 レーザー回折粒度分布測定装置 LA700で透過率75%±1%で測定した50%平均粒子径をさす。

【0019】アミド化合物が保護層の全乾燥塗布量に占める割合は、 $0.5\sim10$ 質量%の範囲であり、この範囲内であると、十分なヘッドマッチング性が得られ、ヘッド汚れや表面のベタツキ等の問題が生じない。より好ましい範囲は、 $1\sim5$ 質量%である。本発明の感熱記録材料の保護層には、既知の滑剤（パラフィンワックス、高級脂肪酸、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸アミド、シリコン化合物、含フッ素化合物等）を併用してもよい。

【0020】本発明の感熱記録材料の保護層には、アミド化合物以外に顔料が含まれていてもよい。顔料は、通常、サーマルヘッドによる記録を好適なものとする、即ち、スティッキングや異音等の発生を抑える目的で用いられるが、有機及び／又は無機の顔料が用いられることが好ましい。

【0021】前記保護層に用いることのできる顔料としては、その平均粒径、詳しくは、レーザー回折法で測定した50%体積平均粒径（レーザー回折粒度分布測定装置LA700（株）堀場製作所製）により測定した、顔料中の50%体積に相当する顔料粒子の平均粒径。以下、単に、「平均粒径」ということがある。）が、 $0.10\sim5.00\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に、サーマルヘッドにより記録する際のヘッドと感熱記録材料との間におけるスティッキングや異音等の発生を防止する観点から、上記50%体積平均粒径が $0.20\sim0.50\mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましい。この50%体積平均粒径が $0.10\sim5.00\mu\text{m}$ の範囲にあると、サーマルヘッドに対する摩耗の低減効果が大きく、サーマルヘッドと保護層中のバインダーとの間の溶着を防止する効果が大きく、その結果、印画時にサーマルヘッドと感熱記録材料の保護層とが接着する、いわゆるスティッキングを効果的に防止することができる。

【0022】前記保護層中に含有される顔料としては、特に限定されるものではなく、公知の有機、無機の顔料を挙げることができるが、特に、炭酸カルシウム、酸化

チタン、カオリン、水酸化アルミニウム、非晶質シリカ、酸化亜鉛等の無機顔料、尿素ホルマリン樹脂、エポキシ樹脂等の有機顔料が好ましい。中でも、カオリン、水酸化アルミニウム、非晶質シリカがより好ましい。これらの顔料は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。また、これらの中でも、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、及び高級アルコールからなる群より選択される少なくとも一種により表面被覆されていてもよい。前記高級脂肪酸としては、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸等が挙げられる。

【0023】これらの顔料は、例えば、ヘキサメタリン酸ソーダ、部分ケン化又は完全ケン化変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体、各種界面活性剤等の分散助剤、好ましくは、部分ケン化又は完全ケン化変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体アンモニウム塩の共存下で、ディゾルバー、サンドミル、ボールミル等の既知の分散機で、上述した平均粒径にまで分散して使用されることが好ましい。即ち、顔料の50%体積平均粒径が $0.10\sim5.00\mu\text{m}$ の範囲の粒径になるまで分散してから使用されることが好ましい。

【0024】（バインダー）前記保護層には透明性を良好なものとする観点から、前記バインダーとして、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、シリカ変性ポリビニルアルコール等が好ましい。

【0025】（その他の成分）前記保護層には、公知の硬膜剤等が含有されていてもよい。また、前記感熱記録層上、又は前記中間層上に均一に保護層を形成させるために、保護層形成用塗布液に界面活性剤を添加することが好ましい。該界面活性剤としては、スルホ琥珀酸系のアルカリ金属塩、フッ素含有界面活性剤等があり、具体的には、ジ-（2-エチルヘキシル）スルホ琥珀酸、ジ-（ n -ヘキシル）スルホ琥珀酸等のナトリウム塩又はアンモニウム塩等が挙げられる。

【0026】更に、前記保護層中には感熱記録材料の帯電防止の目的で界面活性剤、金属酸化物微粒子、無機電解質、高分子電解質等を添加してもよい。

【0027】前記保護層は、単層構造であってもよいし、2層以上の積層構造であってもよい。前記保護層の乾燥塗布量は $0.2\sim7\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $1\sim4\text{g}/\text{m}^2$ がより好ましい。

【0028】〔感熱記録層〕前記感熱記録層は、少なくとも発色成分を含有してなり、更に必要に応じて、その他の成分を含有してなる。

【0029】（発色成分）前記感熱記録層は、未処理時には優れた透明性を有し、加熱により呈色する性質を有するものであれば、いかなる組成のものでも使用することができる。このような感熱記録層としては、実質的に無色の発色成分Aと、該発色成分Aと反応して発色する実質的に無色の発色成分Bとを含有する、いわゆる二成

分型感熱記録層が挙げられるが、発色成分A又は発色成分Bは、マイクロカプセルに内包されることが好ましい。この二成分型感熱記録層を構成する二成分の組合せとしては、下記(a)~(m)のようなものが挙げられる。

【0030】(a) 電子供与性染料前駆体と、電子受容性化合物との組合せ。

(b) 光分解性ジアゾ化合物と、カプラーとの組合せ。

(c) ベヘン酸銀、ステアリン酸銀等の有機金属塩と、プロトカテキン酸、スピロインダン、ハイドロキノン等の還元剤との組合せ。

(d) ステアリン酸第二鉄、ミリスチン酸第二鉄等の長鎖脂肪酸塩と、没食子酸、サリチル酸アンモニウム等のフェノール類との組合せ。

(e) 酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸等のニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀等との塩等の有機酸重金属塩と、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化カリウム等のアルカリ土類金属硫化物との組合せ、又は、前記有機酸重金属塩と、s-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾン等の有機キレート剤との組合せ。

(f) 硫化銀、硫化鉛、硫化水銀、硫化ナトリウム等の(重)金属硫酸塩と、Na-テトラチオネート、チオ硫酸ソーダ、チオ尿素等の硫黄化合物との組合せ。

(g) ステアリン酸第二鉄等の脂肪酸第二鉄塩と、3,4-ジヒドロキシテトラフェニルメタン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(h) シュウ酸銀、シュウ酸水銀等の有機貴金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコール等の有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(i) ペラルゴン酸第二鉄、ラウリン酸第二鉄等の脂肪酸第二鉄塩と、チオセシルカルバミドやイソチオセシルカルバミド誘導体との組合せ。

(j) カブロン酸鉛、ペラルゴン酸鉛、ベヘン酸鉛等の有機酸鉛塩と、エチレンチオ尿素、N-ドデシルチオ尿素等のチオ尿素誘導体との組合せ。

(k) ステアリン酸第二鉄、ステアリン酸銅等の高級脂肪酸重金属塩と、ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛との組合せ。

(l) レゾルシンとニトロソ化合物との組合せのようなオキサジン染料を形成する物。

(m) ホルマザン化合物と還元剤及び/又は金属塩との組合せ。

【0031】これらの中でも、本発明の感熱記録材料においては、(a) 電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ、(b) 光分解性ジアゾ化合物とカプラーとの組合せ、又は(c) 有機金属塩と還元剤との組合せを用いることが好ましく、特に上記(a)又は(b)の組合せであることがより好ましい。

【0032】また、本発明の感熱記録材料は、(拡散透

過率/全光透過率)×100(%)から算出されるヘイズ値を下げるように感熱記録層を構成することにより、透明性に優れた画像を得ることができる。このヘイズ値は材料の透明性を表す指数で、一般には、ヘイズメーターを使用して全光透過量、拡散透過量、平行透過量から算出される。本発明において、上記ヘイズ値を下げる方法としては、例えば、感熱記録層に含まれる前記発色成分A、Bの両成分の50%体積平均粒径を1.0μm以下、好ましくは、0.6μm以下とし、かつバインダーを感熱記録層の全固形分の30~60質量%の範囲で含有させる方法、前記発色成分A、Bのいずれか一方をマイクロカプセル化し、他方を塗布乾燥後に実質的に連続層を構成するような、例えば、乳化物のようなものとして使用する方法等が挙げられる。また、感熱記録層に使用する成分の屈折率をなるべく一定の値に近づける方法も有効である。

【0033】次に、前記感熱記録層に好ましく使用される、前記組成の組合せ(a、b、c)について、以下に詳細に説明する。まず、(a) 電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せについて説明する。本発明において好ましく使用される電子供与性染料前駆体は、実質的に無色のものであれば特に限定されるものではないが、エレクトロンを供与して、或いは、酸等のプロトンを受容して発色する性質を有するものであり、特に、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステル、アミド等の部分骨格を有しており、電子受容性化合物と接触した場合に、これらの部分骨格が開環若しくは開裂する無色の化合物であることが好ましい。

【0034】前記電子供与性染料前駆体としては、例えば、トリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物、ピリジン系化合物、ピラジン系化合物等が挙げられる。

【0035】前記フタリド類の具体例としては、米国再発行特許明細書第23,024号、米国特許明細書第3,491,111号、同第3,491,112号、同第3,491,116号、同第3,509,174号等に記載された化合物が挙げられる。前記フルオラン類の具体例としては、米国特許明細書第3,624,107号、同第3,627,787号、同第3,641,011号、同第3,462,828号、同第3,681,390号、同第3,920,510号、同第3,959,571号等に記載された化合物が挙げられる。前記スピロピラン類の具体例としては、米国特許明細書第3,971,808号等に記載された化合物が挙げられる。前記ピリジン系及びピラジン系化合物類としては、米国特許明細書第3,775,424号、同第3,853,8

69号、同第4、246、318号等に記載された化合物が挙げられる。前記フルオレン系化合物の具体例としては、特願昭61-240989号公報等に記載された化合物が挙げられる。これらの中でも、特に、黒発色の2-アリールアミノ-3-[H、ハロゲン、アルキル又はアルコキシ-6-置換アミノフルオラン]が好ましく挙げられる。

【0036】具体的には、例えば、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノフルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジオクチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-ドデシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メトキシ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-エチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-p-ブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-ペンタデシル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-エチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-トルイジノ-3-メチル-6-ジイソプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-イソブチル-N-エチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-γ-エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-γ-エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-γ-プロポキシプロピルアミノフルオラン等が挙げられる。

【0037】前記電子供与性染料前駆体と作用する電子受容性化合物としては、フェノール化合物、有機酸若しくはその金属塩、オキシ安息香酸エステル等の酸性物質が挙げられ、例えば、特開昭61-291183号公報等に記載されている化合物が挙げられる。具体的には、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(一般名:ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ベ

ンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)オクタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-メチルペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ドデカン、1, 4-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル等のビスフェノール類;

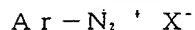
【0038】3, 5-ジ-α-メチルベンジルサリチル酸、3, 5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸、3-α-α-ジメチルベンジルサリチル酸、4-(β-p-メトキシフェノキシエトキシ)サリチル酸等のサリチル酸誘導体;

【0039】又は、その多価金属塩(特に、亜鉛、アルミニウムが好ましい); p-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエテル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシルエステル、β-レゾルシン酸-(2-フェノキシエチル)エステル等のオキシ安息香酸エステル類; p-フェニルフェノール、3, 5-ジフェニルフェノール、クミルフェノール、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-フェノキシジフェニルスルホン等のフェノール類が挙げられる。中でも、良好な発色特性を得る観点からビスフェノール類が特に好ましい。また、上記の電子受容性化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0040】次に、(b)光分解性ジアゾ化合物とカプラーとの組合せについて説明する。前記光分解性ジアゾ化合物とは、後述するカップリング成分であるカプラーとカップリング反応して所望の色相に発色するものであり、反応前に特定波長域の光を受けると分解し、もはやカップリング成分が存在しても発色能力を持たなくなる光分解性のジアゾ化合物である。この発色系における色相は、ジアゾ化合物とカプラーとが反応して生成するジアゾ色素により決定される。従って、ジアゾ化合物、或いは、カプラーの化学構造を変えることにより、容易に発色色相を変えることができ、その組み合わせ次第で、任意の発色色相を得ることができる。

【0041】本発明において好ましく使用される光分解性ジアゾ化合物としては、芳香族系ジアゾ化合物が挙げられ、具体的には、芳香族ジアゾニウム塩、ジアソスルフォネート化合物、ジアゾアミノ化合物等が挙げられる。前記芳香族ジアゾニウム塩としては、以下の一般式で表される化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、前記芳香族ジアゾニウム塩は、光定

着性に優れ、定着後の着色ステインの発生の少なく、発色部の安定なものが好ましく用いられる。



上記式中、Arは置換基を有する、或いは無置換の芳香族炭化水素環基を表し、 N_2^+ はジアゾニウム基を、 X^- は酸アニオンを表す。

【0042】前記ジアゾスルフォネート化合物としては、近年多数のものが知られており、各々のジアゾニウム塩を亜硫酸塩で処理することにより得られ、本発明の感熱記録材料に好適に用いることができる。

【0043】前記ジアゾアミノ化合物としては、ジアゾ基を、ジシアンジアミド、サルコシン、メチルタウリン、N-エチルアントラニクアシッド-5-スルフォニックアシッド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、グアニジン等でカップリングさせることにより得ることができ、本発明の感熱記録材料に好適に用いることができる。これらのジアゾ化合物の詳細については、例えば、特開平2-136286号公報等に詳細に記載されている。

【0044】一方、上述のジアゾ化合物とカップリング反応するカプラーとしては、例えば、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリドの他、レゾルシンをはじめ、特開昭62-146678号公報等に記載されているものが挙げられる。

【0045】前記感熱記録層において、ジアゾ化合物とカプラーとの組合せによるものを用いる場合、これらのカップリング反応は塩基性雰囲気下で行うことによりその反応をより促進させることができる観点から、増感剤として、塩基性物質を添加してもよい。前記塩基性物質としては、水不溶性又は難溶性の塩基性物質や加熱によりアルカリを発生する物質が挙げられ、例えば、無機又は有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素やチオ尿素又はそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルフォリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォリムアジン類又はピリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。これらの具体例としては、例えば、特開昭61-291183号公報等に記載されたものが挙げられる。

【0046】次に、(c)有機金属塩と還元剤との組合せについて説明する。前記有機金属塩としては、具体的には、ラウリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、アラキシン酸銀又はベヘン酸銀等の長鎖脂肪酸カルボン酸の銀塩；ベンゾトリアゾール銀塩、ベンズイミダゾール銀塩、カルバゾール銀塩又はフタラジノン銀塩等のイミノ基を有する有機化合物の銀塩；s-アルキルチオグリコレート等の硫黄含有化合物の銀塩；安息香酸銀、フタル酸銀等の芳香族カルボン酸の銀塩；エタンスルホン酸銀等のスルホン酸の銀塩；o

ートルエンスルフィン酸銀等のスルフィン酸の銀塩；フェニルリン酸銀等のリン酸の銀塩；バルビツール酸銀、サッカリン酸銀、サリチルアスドキシムの銀塩又はこれらの任意の混合物が挙げられる。これらの内、長鎖脂肪酸カルボン酸銀塩が好ましく、中でもベヘン酸銀がより好ましい。また、ベヘン酸をベヘン酸銀と共に使用してもよい。

【0047】前記還元剤としては、特開昭53-1020号公報第227頁左下欄第14行目～第229頁右下欄第11行目の記載に基づいて適宜使用することができる。中でも、モノ、ビス、トリス又はテトラキスフェノール類、モノ又はビスナフトール類、ジ又はポリヒドロキシナフタレン類、ジ又はポリヒドロキシベンゼン類、ヒドロキシモノエーテル類、アスコルビン酸類、3-ピラゾリドン類、ピラゾリン類、ピラズロン類、還元性糖類、フェニレンジアミン類、ヒドロキシルアミン類、レダクトン類、ヒドロオキサミン酸類、ヒドラジド類、アミドオキシム類、N-ヒドロキシ尿素類等を使用することが好ましい。上記のうち、ポリフェノール類、スルホンアミドフェノール類又はナフトール類等の芳香族有機還元剤が特に好ましい。

【0048】感熱記録材料の充分な透明性を確保するためには、前記感熱記録層に(a)電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ、又は(b)光分解性ジアゾ化合物とカプラーとの組合せを用いることが好ましい。また、本発明では、前記発色成分Aと発色成分Bのいずれか一方を、マイクロカプセル化して使用することが好ましく、前記電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物をマイクロカプセル化して使用することがより好ましい。

【0049】(マイクロカプセル)以下に、マイクロカプセルの製造方法について詳述する。マイクロカプセルの製造には、界面重合法、内部重合法、外部重合法等があり、いずれの方法も採用することができる。上記の通り、本発明の感熱記録材料は、電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物をマイクロカプセル化することが好ましく、特に、カプセルの芯となる電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物を疎水性の有機溶媒に溶解又は分散させ調製した油相を、水溶性高分子を溶解した水相中に混合し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散した後、加温することによりその油滴界面で高分子形成反応を起こし、高分子物質のマイクロカプセル壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。

【0050】前記高分子物質を形成するリアクタントは、油滴内部及び/又は油滴外部に添加される。前記高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アク

リレート共重合体等が挙げられる。これらの中でも、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートが好ましく、ポリウレタン、ポリウレアが特に好ましい。

【0051】例えば、ポリウレアをカプセル壁材として用いる場合には、ジイソシアナート、トリイソシアナート、テトライソシアナート、ポリイソシアナートプレポリマー等のポリイソシアナートと、ジアミン、トリアミン、テトラアミン等のポリアミン、2以上のアミノ基を有するプレポリマー、ピペラジン若しくはその誘導体又はポリオール等と、を上記水相中で界面重合法によって反応させることにより容易にマイクロカプセル壁を形成させることができる。

【0052】また、例えば、ポリウレアとポリアミドからなる複合壁若しくはポリウレタンとポリアミドからなる複合壁は、例えば、ポリイソシアナート及びそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えば、酸クロライド若しくはポリアミン、ポリオール）を水溶性高分子水溶液（水相）又はカプセル化すべき油性媒体（油相）中に混合し、これらを乳化分散した後、加温することにより調製することができる。このポリウレアとポリアミドからなる複合壁の製造方法の詳細については、特開昭58-66948号公報に記載されている。

【0053】前記ポリイソシアナート化合物としては、3官能以上のイソシアナート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアナート化合物を併用してもよい。具体的には、キシレンジイソシアナート及びその水添物、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート及びその水添物、イソホロンジイソシアナート等のジイソシアナートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体（ビューレットあるいはイソシアヌレート）の他、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシリレンジイソシアナート等の2官能イソシアナートとのアダクト体として多官能としたもの、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシリレンジイソシアナート等の2官能イソシアナートとのアダクト体にポリエチレンオキシド等の活性水素を有するポリエーテル等の高分子量化合物を導入した化合物、ベンゼンイソシアナートのホルマリン縮合物等が挙げられる。特開昭62-212190号公報、特開平4-26189号公報、特開平5-317694号公報、特願平8-268721号公報等に記載の化合物が好ましい。

【0054】前記ポリイソシアナートは、マイクロカプセルの平均粒径が0.3~12 μ mで、カプセル壁の厚みが0.01~0.3 μ mとなるように添加されることが好ましい。分散粒子径は0.2~10 μ m程度が一般的である。

【0055】ポリイソシアナートと反応してマイクロカプセル壁の構成成分の一つとして水相中及び／又は油相中に添加するポリオール又は／及びポリアミンの具体例

としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。上記反応において、反応温度を高く保ち、あるいは適当な重合触媒を添加することが反応速度を速める点で好ましい。ポリイソシアナート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい（岩田敬治編 ポリウレタンハンドブック 日刊工業新聞社（1987））。

【0056】また、前記マイクロカプセル壁には、必要に応じて金属含有染料、ニグロシン等の荷電調節剤、或いは、その他任意の添加物質を加えることができる。これらの添加剤は壁形成時又は任意の時点でカプセルの壁に含有させることができる。また、必要に応じてカプセル壁表面の帯電性を調節するために、ビニルモノマー等のモノマーをグラフト重合させてもよい。

【0057】更に、マイクロカプセル壁をより低温な状況下でも物質透過性に優れ、発色性に富む壁質とするため、壁材として用いるポリマーに適合した可塑剤を用いることが好ましい。該可塑剤は、その融点が50℃以上のものが好ましく、更に該融点が120℃以下のものがより好ましい。このうち、常温下で固体状のものを好適に選択して用いることができる。例えば、壁材がポリウレア、ポリウレタンからなる場合、ヒドロキシ化合物、カルバミン酸エステル化合物、芳香族アルコキシ化合物、有機スルホンアミド化合物、脂肪族アミド化合物、アリアルアミド化合物等が好適に用いられる。

【0058】前記の油相の調製に際し、電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物を溶解し、マイクロカプセルの芯を形成するときに用いられる疎水性有機溶媒としては、沸点100~300℃の有機溶媒が好ましい。具体的には、エステル類の他、ジメチルナフタレン、ジエチルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、ジメチルビフェニル、ジイソプロピルビフェニル、ジイソブチルビフェニル、1-メチル-1-ジメチルフェニル-2-フェニルメタン、1-エチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-プロピル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、トリアルルメタン（例えば、トリトルイルメタン、トルイルジフェニルメタン）、ターフェニル化合物（例えば、ターフェニル）、アルキル化合物、アルキル化ジフェニルエーテル（例えば、プロピルジフェニルエーテル）、水添ターフェニル（例えば、ヘキサヒドロターフェニル）、ジフェニルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、エステル類を使用することが乳化分散物の乳化安定性の観点から特に好ましい。

【0059】前記エステル類としては、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸ブチル、リン酸オクチル、リン酸クレジルフェニル等のリン酸エステル類；

10

20

30

40

50

フタル酸ジブチル、フタル酸-2-エチルヘキシル、フタル酸エチル、フタル酸オクチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル；テトラヒドロフタル酸ジオクチル；安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸イソペンチル、安息香酸ベンジル等の安息香酸エステル；アビエチン酸エチル、アビエチン酸ベンジル等のアビエチン酸エステル；アジピン酸ジオクチル；コハク酸イソデシル；アゼライン酸ジオクチル；シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジペンチル等のシュウ酸エステル；マロン酸ジエチル；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等のマレイン酸エステル；クエン酸トリブチル；ソルビン酸メチル、ソルビン酸エチル、ソルビン酸ブチル等のソルビン酸エステル；セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル等のセバシン酸エステル；ギ酸モノエステル及びジエステル、酪酸モノエステル及びジエステル、ラウリン酸モノエステル及びジエステル、パルミチン酸モノエステル及びジエステル、ステアリン酸モノエステル及びジエステル、オレイン酸モノエステル及びジエステル等のエチレングリコールエステル類；トリアセチン；炭酸ジエチル；炭酸ジフェニル；炭酸エチレン；炭酸プロピレン；ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリペンチル等のホウ酸エステル等が挙げられる。

【0060】これらの中でも、特にリン酸トリクレジルを単独又は混合して用いた場合、乳化物の安定性が最も良好となり好ましい。上記のオイル同士又は他のオイルとの併用による使用も可能である。

【0061】カプセル化しようとする電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物の前記疎水性有機溶媒に対する溶解性が劣る場合には、溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用することもできる。このような低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド等が好ましく挙げられる。

【0062】前記電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物を感熱記録材料の感熱記録層に用いる場合、該電子供与性染料前駆体の含有量は、0.1~5.0 g/m² が好ましく、1.0~4.0 g/m² がより好ましい。また、光分解性ジアゾ化合物の含有量は、0.02~5.0 g/m² が好ましく、発色濃度の点から0.10~4.0 g/m² がより好ましい。

【0063】前記電子供与性染料前駆体の含有量が0.1~5.0 g/m² の範囲にあると、充分な発色濃度が得られ、また、両者の含有量が5.0 g/m² 以内であると、充分な発色濃度が保持され、かつ、感熱記録層の透明性を保持することができる。

【0064】一方、用いる水相には保護コロイドとして水溶性高分子を溶解した水溶液を使用し、これに前記油相を投入後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行うが、前記水溶性高分子は、分散を均一に、かつ容易

にするとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒として作用する。ここで、更に均一に乳化分散し安定化させるためには、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。前記界面活性剤としては、周知の乳化用界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の添加量は、油相の質量に対して0.1~5%が好ましく、0.5~2%がより好ましい。

【0065】水相に含有させる界面活性剤は、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、前記保護コロイドと作用して沈殿や凝集を起こさないものを好適に選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等が挙げられる。

【0066】乳化は、上記成分を含有した油相と保護コロイド及び界面活性剤を含有する水相とを、高速攪拌、超音波分散等の通常の微粒子乳化に用いられる手段、例えば、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等、公知の乳化装置を用いて容易に行うことができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために、乳化物を30~70℃に加温することが好ましい。また、反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、充分な攪拌を行うことが好ましい。

【0067】また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加してもよい。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その発生の終息をもっておよそそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のマイクロカプセルを得ることができる。

【0068】（乳化分散物）電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物を芯物質としてカプセル化した場合には、用いる電子受容性化合物、又はカプラーは、例えば、水溶性高分子及び有機塩基、その他の発色助剤等と共に、サンドミル等の手段により固体分散して用いることもできるが、予め水に難溶性又は不溶性の高沸点有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤及び／又は水溶性高分子を保護コロイドとして含有する高分子水溶液（水相）と混合し、ホモジナイザー等で乳化した乳化分散物として用いることがより好ましい。この場合、必要に応じて、低沸点溶剤を溶解助剤として用いることもできる。更に、カプラー、有機塩基は別々に乳化分散することも、混合してから高沸点有機溶剤に溶解し、乳化分散することもできる。好ましい乳化分散粒子径は1 μm以下である。

【0069】この場合に使用される高沸点有機溶剤は、例えば、特開平2-141279号公報に記載された高沸点オイルの中から適宜選択することができる。中でも

エステル類を使用することが、乳化分散液の乳化安定性の観点から好ましく、中でも、リン酸トリクレジルが特に好ましい。上記のオイル同士、又は他のオイルとの併用も可能である。

【0070】上記の保護コロイドとして含有される水溶性高分子としては、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができ、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が5%以上の水溶性高分子が好ましく、その具体例としては、ポリビニルアルコールまたはその変成物、ポリアクリル酸アミドまたはその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム等が挙げられる。これらの中でも、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体が特に好ましい。

【0071】また、油相の水相に対する混合比（油相質量/水相質量）は、0.02~0.6が好ましく、0.1~0.4がより好ましい。該混合比が0.02~0.6の範囲内であると、適度の粘度に保持でき、製造適性に優れ、塗布液安定性に優れる。

【0072】本発明の感熱記録材料において電子受容性化合物を用いる場合、該電子受容性化合物は、前記電子供与性染料前駆体1質量部に対して、0.5~30質量部が好ましく、1.0~10質量部がより好ましい。また、本発明の感熱記録材料においてカプラーを用いる場合、該カプラーは、前記ジアゾ化合物1質量部に対して、0.1~30質量部が好ましい。

【0073】（感熱記録層用塗布液）感熱記録層用塗布液は、例えば、上記のように調製したマイクロカプセル液と乳化分散物とを混合することにより、調製することができる。ここで、前記マイクロカプセル液の調製の際に保護コロイドとして用いた水溶性高分子、並びに前記乳化分散物の調製の際に保護コロイドとして用いた水溶性高分子は、前記感熱記録層におけるバインダーとして機能する。また、これら保護コロイドとは別にバインダーを添加、混合して、感熱記録層用塗布液を調製してもよい。前記添加されるバインダーとしては、水溶性のものが一般的であり、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エピクロルヒドリン変性ポリアミド、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド、メチロール変性ポリアクリルアミド、デンプン誘導体、カゼイン、ゼラチン等が挙げられる。また、これらのバインダーに耐水性

を付与する目的で耐水化剤を加えたり、疎水性ポリマーのエマルジョン、具体的には、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル樹脂エマルジョン等を添加することもできる。

【0074】前記感熱記録層用塗布液を支持体上に塗布する際、水系又は有機溶剤系の塗布液に用いる公知の塗布手段が用いられるが、この場合、感熱記録層用塗布液を安全かつ均一に塗布するとともに、塗膜の強度を保持するため、本発明の感熱記録材料においては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、澱粉類、ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリスチレン又はその共重合体、ポリエステル又はその共重合体、ポリエチレン又はその共重合体、エポキシ樹脂、アクリレート系樹脂又はその共重合体、メタアクリレート系樹脂又はその共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等を使用することができる。

【0075】（その他の成分）以下に、感熱記録層に用いることのできるその他の成分について述べる。前記その他の成分としては、特に限定はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、公知の熱可融性物質、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が挙げられる。

【0076】前記熱可融性物質は、熱応答性の向上を図る目的で感熱記録層に含有させることができる。前記熱可融性物質としては、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル、脂肪族アミド、ウレイド等が挙げられる。これらの例は、特開昭58-57989号、同58-87094号、同61-58789号、同62-109681号、同62-132674号、同63-151478号、同63-235961号、特開平2-184489号、同2-215585号の各公報等に記載されている。

【0077】前記紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オキザリックアシッドアニリド系紫外線吸収剤等が好適に挙げられる。これらの例は、特開昭47-10537号、同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号の各公報、米国特許2,719,086号、同3,707,375号、同3,754,919号、同4,220,711号の各明細書等に記載されている。

【0078】前記酸化防止剤としては、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、

アニリン系酸化防止剤、キノリン系酸化防止剤等が好適に挙げられる。これらの例は、特開昭59-155090号、同60-107383号、同60-107384号、同61-137770号、同61-139481号、同61-160287号の各公報等に記載されている。

【0079】前記その他の成分の塗布量としては、 $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ 程度が好ましく、 $0.1 \sim 0.4 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。なお、前記その他の成分は、前記マイクロカプセル内に添加してもよいし、前記マイクロカプセル外に添加してもよい。

【0080】前記感熱記録層は、サーマルヘッドの僅かな熱伝導の差異等から生ずる濃度ムラ等を抑え高画質な画像を得るため、飽和透過濃度 ($D_{r \dots}$) を得るのに必要なエネルギー量幅、即ち、ダイナミックレンジが広い感熱記録層であることが好ましい。本発明の感熱記録材料は上記のような感熱記録層を有し、 $90 \sim 150 \text{ mJ/mm}^2$ の範囲の熱エネルギー量で、透過濃度 D_r 3.0を得ることができる特性を有する感熱記録層であることが好ましい。

【0081】前記感熱記録層は、塗布、乾燥後の乾燥塗布量が $1 \sim 25 \text{ g/m}^2$ になるように塗布されること、及び該層の厚みが $1 \sim 25 \mu\text{m}$ になるように塗布されることが好ましい。感熱記録層は、2層以上積層して用いることも可能である。この場合、全感熱記録層の塗布、乾燥後の乾燥塗布量が $1 \sim 25 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0082】〔支持体〕本発明の感熱記録材料では、透明な感熱記録材料を得るために、透明支持体を用いる。透明支持体としては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンフィルム等の合成高分子フィルムが挙げられ、これらを単独で、或いは貼り合わせて使用することができる。上記合成高分子フィルムの厚みは、 $25 \sim 250 \mu\text{m}$ が好ましく、 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0083】また、上記の合成高分子フィルムは任意の色相に着色されていてもよい。高分子フィルムを着色する方法としては、樹脂フィルムを成形する前に樹脂に染料を混練してフィルムを成形する方法、染料を適当な溶剤に溶かした塗布液を調製し、これを無色透明な樹脂フィルム上に公知の塗布方法、例えば、グラビアコート法、ローラーコート法、ワイヤーコート法等により塗布する方法等が挙げられる。中でも、青色染料を混練したポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂をフィルムに成形し、これに耐熱処理、延伸処理、帯電防止処理を施したものが好ましい。

【0084】〔バック層〕前記感熱記録層の塗布面と反対の支持体裏面側に、画像の褪色防止の目的で、バック

層（紫外線フィルター層）を設けてもよい。前記バック層には、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等の紫外線吸収剤が含有される。

【0085】〔バック保護層〕前記感熱記録層の塗布面と反対の支持体裏面側に、平均粒径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の微粒子を含有するバック保護層（光反射防止層）を設けてもよい。このバック保護層の塗設により、入射光角 20° で測定した光沢度を50%以下にすることが好ましく、30%以下にすることがより好ましい。前記バック保護層に含有される微粒子としては、大麦、小麦、コーン、米、豆類より得られる澱粉等の微粒子の他、セルロースファイバー、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、ポリ（メタ）アクリレート樹脂、ポリメチル（メタ）アクリレート樹脂、塩化ビニル又は酢酸ビニル等の共重合体樹脂、ポリオレフィン等の合成高分子の微粒子、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン、スメクタイト粘土、水酸化アルミニウム、シリカ、酸化亜鉛等の無機物の微粒子等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、感熱記録材料の透明性を良好なものとする観点から、屈折率が $1.45 \sim 1.75$ の微粒子状物質であることが好ましい。

【0086】〔その他の層〕本発明の感熱記録材料は、前記支持体上に、その他の層として、中間層、下塗り層等を設けることができる。

【0087】（中間層）前記中間層は、前記感熱記録層上に形成されることが好ましい。前記中間層は、層の混合防止や画像保存性に対して有害なガス（酸素等）の遮断のために設けられる。使用するバインダーは特に制限はなく、系に応じて、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体等を用いることができる。また、塗布適性付与のため、種々の界面活性剤を添加してもよい。また、ガスバリア性をより高めるため、雲母等の無機微粒子を前記バインダーに対して2～20質量%、より好ましくは5～10質量%添加してもよい。

【0088】（下塗り層）本発明の感熱記録材料においては、支持体から感熱記録層が剥がれることを防止する目的で、マイクロカプセル等を含有する感熱記録層や光反射防止層等を塗布する前に、支持体上に下塗り層を設けることができる。前記下塗り層としては、アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、SBR、水性ポリエステル等を用いることができ、層の厚みは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0089】前記下塗り層上に感熱記録層を塗布する際、感熱記録層用塗布液に含まれる水分により下塗り層が膨潤して、感熱記録層に記録された画像が悪化することがあるので、下塗り層にはグルタルアルデヒド、2,3-ジヒドロキシ-1,4-ジオキサン等のジアルデヒ

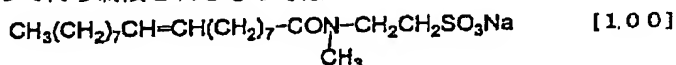
ド類及びホウ酸等の硬膜剤を用いて硬膜させることが好ましい。これらの硬膜剤の添加量は、下塗り素材の質量に応じて 0.2～3.0 質量%の範囲で、所望の硬化度に合わせて適宜、添加することができる。

【0090】（サーマルヘッド）本発明の感熱記録方式に用いられるサーマルヘッドは、感熱記録材料に接触する最上層の炭素比率が 90%以上となるように既知の製膜装置を用いてグレイズ層上に発熱抵抗体と電極を具備する加熱素子に保護層を設けたものである。ヘッド保護層は、2層以上でもよいが、少なくとも最上層は炭素比率が 90%以上であることが必要である。

【0091】本発明の感熱記録材料は、以下に説明する本発明の感熱記録材料の製造方法によって好適に製造することができるが、これに限定されるものではなく、他の製造方法によって製造することもできる。本発明の感熱記録材料は、保護層中に、特定の amid 化合物を含有するため、スティックや印加時の騒音が発生しにくく、かつ、耐摩耗性に優れた、炭素比率が 90%以上の最上層を有するサーマルヘッドに対しても十分なヘッドマッチング性を有するため、特に、医療用記録媒体等の高画質が要求される分野に好適に用いられる。

【0092】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。



【0095】

（保護層用塗布液の調製）

水 65 g に、

8 質量%ポリビニルアルコール水溶液

（商品名：PVA124C, (株)クラレ製） 90 g

20.5 質量%ステアリン酸亜鉛分散物

（商品名：F155, 中京油脂 (株)製） 5.5 g

21.5 質量%ステアリン酸 amid 化合物

（商品名：G-270, 中京油脂 (株)製） 3.8 g

18.0 質量%ステアリン酸

（商品名：セロゾール 920, 中京油脂 (株)製） 2.8 g

40%ホウ酸水溶液

10 g

前記保護層用顔料分散液（18 質量%）

70 g

35 質量%シリコーンオイル水分散液

（ポリジメチルシロキサン, 商品名：BY22-840, 東レ・ダウコーニング (株)製）

4.7 g

10 質量%ドデシルベンゼンスルホン酸 Na 塩水溶液

6.5 g

6 質量%スチレン-マレイン酸共重合体アンモニウム塩

水溶液（商品名：ポリマロン 385, 荒川化学 (株)製） 17.5 g

20%コロイダルシリカ

（商品名：スノーテックス, 日産化学 (株)製） 14 g

10%サーフロン S131S（セイミケミカル (株)製）

16 g

ブライサーフ A217（第一工業製薬 (株)製）

1.1 g

2%酢酸

8 g

ない。

【0093】（実施例 1）

【保護層用塗布液の調製】

（保護層用顔料分散液の調製）水 110 g に、顔料としてステアリン酸処理水酸化アルミニウム（商品名：ハイジライト H42S, 昭和電工 (株)製）30 g を加え 3 時間攪拌した後、これに分散助剤（商品名：ボイズ 532A, 花王 (株)製）0.8 g、10 質量%ポリビニルアルコール水溶液（商品名：PVA105, (株)クラレ製）30 g、2 質量%に調整した下記構造式 [100] で表される化合物の水溶液 10 g を加えサンドミルで分散し、平均粒径 0.30 μm の保護層用顔料分散液を得た。尚、「平均粒径」は、用いる顔料を分散助剤共存下で分散し、その分散直後の顔料分散物に水を加えて 0.5 質量%に希釈した被検液を、40℃の温水中に投入し光透過率が 75±1.0%になるように調整した後、30 秒間超音波処理しレーザー回折粒度分布測定装置（商品名：LA700, (株)堀場製作所製）により測定した、全顔料の 50%体積に相当する顔料粒子の平均粒径を使用し、以下に記載の「平均粒径」は全て同様の方法により測定した平均粒径を表す。

【0094】

【化 4】

を混合して保護層用塗布液を得た。

に、マイクロカプセル塗布液、顔色剤乳化分散物の各液を調製した。

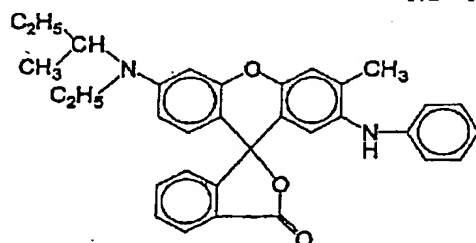
【0096】〔感熱記録層用塗布液の調製〕以下のよう
(マイクロカプセル塗布液Aの調製)

発色剤として、

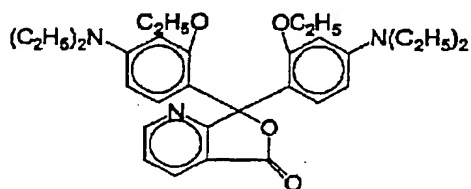
下記構造式〔201〕で表される化合物	11.7g
下記構造式〔202〕で表される化合物	1.5g
下記構造式〔203〕で表される化合物	2.2g
下記構造式〔204〕で表される化合物	5.65g
下記構造式〔205〕で表される化合物	1.2g
下記構造式〔206〕で表される化合物	1.1g
下記構造式〔207〕で表される化合物	0.57g

【0097】

【化5】



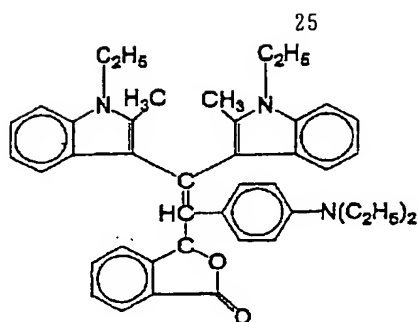
〔201〕



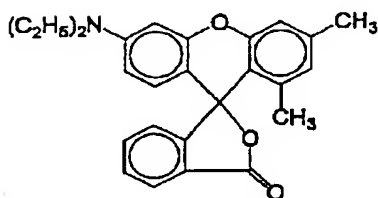
〔202〕

【0098】

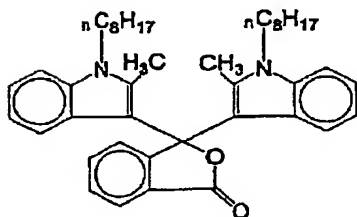
【化6】



[203]



[204]



[205]

[0099]

[化7]

(マイクロカプセルBの調整)

構造式 [201] で表される化合物

12.2 g

構造式 [202] で表される化合物

1.6 g

構造式 [203] で表される化合物

2.4 g

構造式 [204] で表される化合物

3.3 g

構造式 [205] が表される化合物

1.5 g

構造式 [206] で表される化合物

0.2 g

構造式 [207] が表される化合物

0.5 g

を酢酸エチル 21 g に添加し、70℃に加熱、溶解した後、35℃に冷却した。これにn-ブタノール0.5 g、タケネートD127N (武田薬品 (株) 製) 14.1 g、及びタケネートD110N (武田薬品 (株) 製) 2.5 g を加え、35℃のまま40分間保温した。

[0103] この溶液を水 16.6 g に8質量%のポリビニルアルコール (PVA217C, (株) クラレ製)

(顕色剤微乳化分散液の調製)

顕色剤として

下記構造式 [301] で表される化合物

6.7 g

下記構造式 [302] で表される化合物

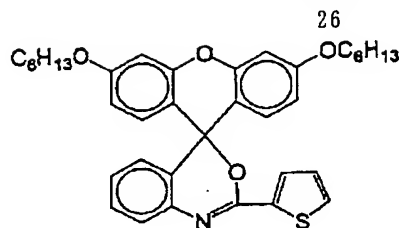
8.0 g

下記構造式 [303] で表される化合物

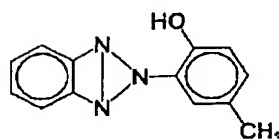
5.8 g

下記構造式 [304] で表される化合物

1.5 g



[206]



[207]

[0100] を酢酸エチル 24.3 g に添加して70℃に加熱、溶解した後、45℃まで冷却した。これに、カプセル壁材 (商品名: タケネートD140N, 武田薬品工業 (株) 製) 13.1 g、バーノックD750 (大日本インキ工業 (株) 製) 2.3 g を加え、混合した。

20 [0101] この溶液を、水 16 g に8質量%のポリビニルアルコール水溶液 (商品名: PVA217C, (株) クラレ製) 48 g を混合した水相中に加えた後、エースホモジナイザー (日本精機 (株) 製) を用い回転数 15000 rpm で5分間乳化を行った。得られた乳化液に、更に水 110 g 及びテトラエチレンペンタミン 1.0 g を添加した後、60℃で4時間カプセル化反応を行い、平均粒径 0.35 μm のマイクロカプセル塗布液を調製した。

[0102]

48.1 g を混合した水相中に加え、エースホモジナイザー (日本精機 (株) 製) を用い、15000 rpm で5分間乳化を行なった。得られた乳化液に更に水 112 g 及びテトラエチレンペンタミン 0.9 g を添加した後、60℃で4時間カプセル化反応を行ない、平均粒径 0.35 μm のマイクロカプセル液を調製した。

[0104]

27

下記構造式 [305] で表される化合物

2. 2 g

下記構造式 [306] で表される化合物

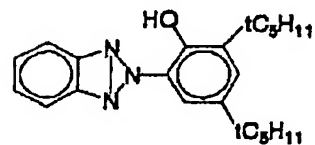
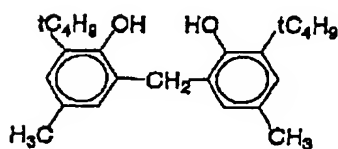
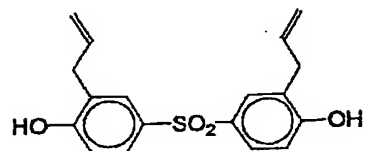
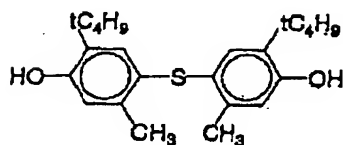
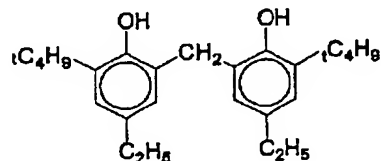
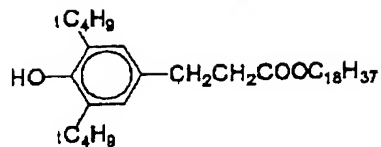
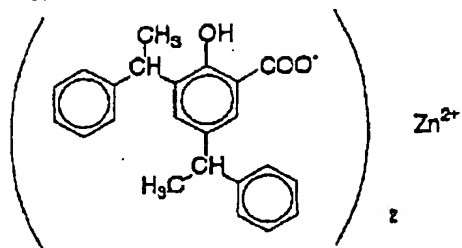
0. 8 g

下記構造式 [307] で表される化合物

4. 3 g

[0105]

[化8]



[0106]

[化9]

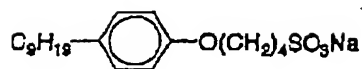
【0107】をトリクレジルフォスフェート1. 0 g、マレイン酸ジエチル0. 5 gと共に、酢酸エチル16. 5 gに添加し、70℃に加熱して溶解した。この溶液を、水70 g、8質量%ポリビニルアルコール水溶液（PVA217C、（株）クラレ製）57 g、15質量%のポリビニルアルコール水溶液（商品名：PVA205C、（株）クラレ製）20 g、下記構造式[401]で挙げられる化合物及び下記構造式[402]で表される化合物の2質量%水溶液11. 5 gを混合した水相中に加えた後、

【0108】

[化10]



[401]



[402]

【0109】エースホモジナイザー（日本精機（株）製）を用いて回転数10000rpmで平均粒径0.710μmになるように乳化し、顔色剤乳化分散物を得た。

【0110】（感熱記録層用塗布液Aの調製）前記マイクロカプセル塗布液A（固形分濃度23質量%）12

〔感熱記録層用塗布液Cの調製〕

マイクロカプセルA（23%）

マイクロカプセルB（24%）

顔色剤（22%）

コロイダルシリカ（スノーテックス、日産科学（株）製）

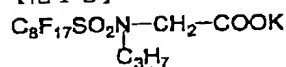
構造式〔403〕で表される化合物

を混合し、感熱記録層用塗布液Bを調製した。

【0113】〔感熱記録層用塗布液Cの調製〕6質量%のPVA水溶液（商品名：PVA124C（株）クラレ製）35g、下記構造式〔404〕で表される化合物の2%水溶液2g、マイクロカプセルA（23%）0.5gを、5gの水に溶解し、感熱記録層用塗布液Cを調製した。

【0114】

〔化12〕



[404]

構造式〔501〕で表される化合物 9.8g

構造式〔502〕で表される化合物 8.4g

構造式〔503〕で表される化合物 9.8g

構造式〔504〕で表される化合物 13.9g

構造式〔505〕で表される化合物 29.3g

1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン 1.75g

ポリ（p-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム）

（分子量約40万） 64.2g

構造式〔506〕で表される化合物 5.0g

ポリエチルアクリレートのラテックス20%液 3,180ml

N, N-エチレン-ビス（ビニルスルホンリアセトアミド）

75.0g

1, 3-ビス（ビニルスルホンリアセトアミド）

プロパン

25.0g

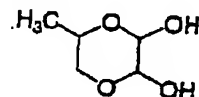
以上に水を加えて全量を62.77リットルとなるよう調製した。

【0116】

g、マイクロカプセルB（24%）2.5g、前記顔色剤乳化分散物（固形分濃度22質量%）50g及び下記構造式〔403〕で表される化合物の50質量%水溶液0.7g、コロイダルシリカ（スノーテックス 日産化学（株）製）1.8gを混合して、感熱記録層用塗布液Aを調製した。

【0111】

〔化11〕



[403]

【0112】

2.3g

6.6g

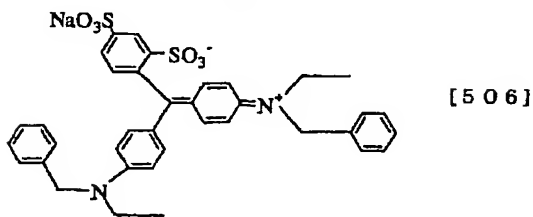
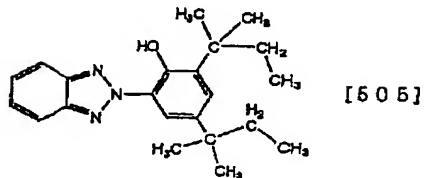
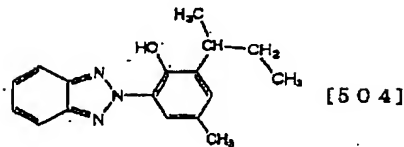
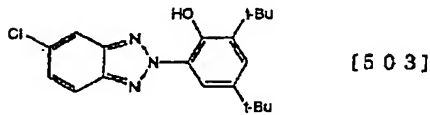
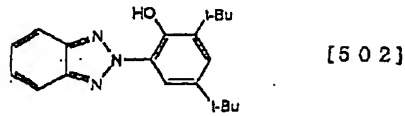
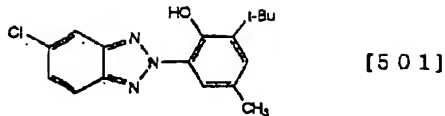
33g

1.5g

0.4g

20 【0115】〔BC層（バック層）用塗布液の調製〕石灰処理ゼラチンを1kg、平均粒子径5.7μmの球形PMMAマツト剤12質量%を含むゼラチン分散物を757g、構造式〔501〕～〔505〕で表される化合物を以下の含有率で含む紫外線吸収剤の乳化物を3,761g（乳化物1kg当たりの紫外線吸収剤含有量は、

31



【0117】〔BPC層（バック保護層）用塗布液の調製〕石灰処理ゼラチンを1kg、平均粒子径0.70μmの球形PMMAマツト剤15質量%を含むゼラチン分

構造式〔501〕で表される化合物 9.8g

構造式〔502〕で表される化合物 8.4g

構造式〔503〕で表される化合物 9.8g

構造式〔504〕で表される化合物 13.9g

構造式〔505〕で表される化合物 29.3g

1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン 1.75g

ポリ（p-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム）

（分子量約40万） 64.2g

ポリエチルアクリレートのラテックス20%液 3,180ml

N, N-エチレン-ビス（ビニルスルホニルアセトアミド）

75.0g

1, 3-ビス（ビニルスルホニルアセトアミド）

プロパン

25.0g

以上に水を加えて全量を62.77リットルとなるよう調製した。

【0122】（比較例2）実施例1において、BC層（バック層）用塗布液として、以下の液を用い、支持体として、JIS Z 8701記載の方法により規定さ

32

散物を2,000g、メタノールを1,268ml、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンを1.75g、ポリアクリル酸ナトリウム（分子量約10万）を64.4g、ポリ（p-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム）（分子量約40万）を54.0g、p-t-オクチルフェノキシポリオキシエチレン-エチルスルホン酸ナトリウムを25.2g、N-プロピル-N-ポリオキシエチレン-パーフルオロオクタンスルホン酸アミドブチルスルホン酸ナトリウムを5.3g、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウムを7.1g、苛性ソーダでpH=7.0に調製した後水を加えて全量を66.79リットルとなるよう調製した。

【0118】透明PET支持体（厚さ180μm）上に、支持体に近い側からBC層用塗布液、BPC層用塗布液の順でそれぞれ塗布量が44.0ml/m²、18.5ml/m²となるように塗布、乾燥した。

【0119】〔感熱記録材料の作製〕上記のBC層を塗設した支持体のBC層と反対の面に、支持体に近い側から感熱発色層A液、B液、C液及び、保護層塗液の順で、それぞれ塗布量が50ml/m²、20ml/m²、25ml/m²、25ml/m²になるように塗布乾燥し、本発明の透明な感熱記録材料を得た。

【0120】（比較例1）実施例1において、BC層（バック層）用塗布液として以下の液を用いた以外は、実施例1と全く同様にして感熱記録材料を得た。

【0121】〔BC層（バック層）用塗布液の調製〕石灰処理ゼラチンを1kg、平均粒子径5.7μmの球形PMMAマツト剤12質量%を含むゼラチン分散物を757g、構造式〔501〕～〔505〕で表される化合物を以下の含有率で含む紫外線吸収剤の乳化物を3,761g（乳化物1kg当たりの紫外線吸収剤含有量は、

9.8g

8.4g

9.8g

13.9g

29.3g

1.75g

64.2g

3,180ml

75.0g

25.0g

れた色度座標でx=0.2850、y=0.2995に青色染色した透明PET支持体（厚さ：180μm）を用いた以外は実施例1と全く同様にして感熱記録材料を得た。

【0123】〔BC層（バック層）用塗布液の調製〕石

灰処理ゼラチンを 1 k g、平均粒子径 5.7 μ m の球形 PMMA マット剤 12 質量% を含むゼラチン分散物を 757 g、構造式 [501] ~ [505] で表される化合

物を以下の含有率で含む紫外線吸収剤の乳化物を 3,761 g (乳化物 1 k g 当たりの紫外線吸収含有量は、

構造式 [501] で表される化合物	9.8 g
構造式 [502] で表される化合物	8.4 g
構造式 [503] で表される化合物	9.8 g
構造式 [504] で表される化合物	13.9 g
構造式 [505] で表される化合物	29.3 g
1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	1.75 g
ポリ (p-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム) (分子量約 40 万)	64.2 g
構造式 [506] で表わされる化合物	2.0 g
ポリエチルアクリレートのラテックス 20% 液	3,180 ml
N,N-エチレン-ビス (ビニルスルホニルアセトアミド)	75.0 g
1,3-ビス (ビニルスルホニルアセトアミド) プロパン	25.0 g

以上に水を加えて全量を 62.77 リットルとなるよう 示す。

調製した。 【0125】

【0124】以上の実施例 1~2、及び比較例 1~2 で 20 【表 1】
得られた感熱記録材料の色度座標 L、a'、b' を表 1 に

	発色を開始する直前のエネルギーを印加した部分	マクベス透過濃度(ヴィジュアルフィルター)3.0の部分
実施例 1	L=78 a'=-1.0 b'=14	L=0.6 a'=0.7 b'=0.1
比較例 1	L=79 a'=1.5 b'=15.8	L=0.7 a'=0.6 b'=0.1
比較例 2	L=69.9 a'=-7.3 b'=5.2	L=0.7 a'=0.9 b'=0.3

【0126】実施例 1 で得られた感熱記録材料の画像は、シャーカステンで観察した場合、鮮明で低濃度部の再現性も良好で、医療用画像として観察した場合は診断能の高い画像が得られた。これに対して、比較例 1 で得られた感熱記録材料の画像は、鮮明で低濃度部の再現性も良好であったが、ギラツキが多く長時間観察すると目が疲れる画像であった。また、比較例 2 で得られた感熱記録材料の画像は、ギラツキが少なく、落ち着いた画像

であったが、低濃度部の再現性がやや不足し、RI 等の低濃度部の再現性が要求される画像には不適な画像であった。

【0127】

【発明の効果】本発明によれば、シャーカステン上において高画質で観察することができる感熱記録材料を提供することができる。